



## Effet de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux sur la structure d'un verre riche en terre

Arnaud Quintas, Marion Lenoir, D. Caurant, Odile Majérus, Jean-Luc  
Dussossoy, Thibault Charpentier, Daniel R. Neuville, Christel Gervais

### ► To cite this version:

Arnaud Quintas, Marion Lenoir, D. Caurant, Odile Majérus, Jean-Luc Dussossoy, et al.. Effet de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux sur la structure d'un verre riche en terre. Matériaux 2006, Nov 2006, Dijon, France. hal-00172909

**HAL Id: hal-00172909**

**<https://hal.science/hal-00172909>**

Submitted on 18 Sep 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Effet de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux sur la structure d'un verre riche en terre

Arnaud QUINTAS<sup>a</sup>, Marion LENOIR<sup>b</sup>, Daniel CAURANT<sup>a</sup>, Odile MAJERUS<sup>a</sup>, Jean-Luc DUSSOSSOY<sup>b</sup>,  
Thibault CHARPENTIER<sup>c</sup>, Daniel R. NEUVILLE<sup>d</sup>, C. GERVAIS<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, UMR 7574, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France, arnaud-quintas@enscp.fr

<sup>b</sup> Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de la Vallée du Rhône, DIEC/SCDV/LEBM, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

<sup>c</sup> Service de Chimie Moléculaire, DSM/DRECAM/CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>d</sup> Laboratoire de Physique des Minéraux et des Magmas, UMR 7047-CNRS-IPGP, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

<sup>e</sup> Laboratoire de Chimie de la matière condensée, UMR7574, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

---

### RESUME:

Dans le cadre d'une étude structurale d'un verre de confinement de déchets nucléaires de type aluminoborosilicate et riche en terres rares, l'influence de la nature des ions alcalins ou alcalino-terreux est analysée. Pour cela deux séries de verres ont été élaborées dans lesquelles l'ion  $\text{Na}^+$  (respectivement l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ ) présent dans la composition de référence, est totalement substitué par un autre ion alcalin  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$  (respectivement un autre ion alcalino-terreux  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ ). Ces verres, analysés par spectroscopie d'absorption optique, Raman et RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{11}\text{B}$ , ont permis de montrer le fort impact de la nature de l'ion modificateur aussi bien sur la structure du réseau vitreux (variation du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  et variations locales du degré de polymérisation) que de l'environnement local de la terre rare (diminution du degré de covalence de la liaison Nd-O avec l'augmentation de la force de champ de l'ion modificateur).

**MOTS-CLES :** Verres ; Terres rares ; Alcalins ; Alcalino-terreux

---

### Introduction

L'élévation prévue du taux de combustion des combustibles nucléaires et la volonté de réduire le nombre de colis de verre de confinement ont conduit à envisager de nouvelles matrices vitreuses de stockage présentant une capacité d'accueil accrue des déchets et une résistance au dégagement thermique plus important que les verres nucléaires actuels. Des études préliminaires [1] ont montré que le verre de référence A de composition  $61,81 \text{ SiO}_2 - 3,05 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 8,94 \text{ B}_2\text{O}_3 - 14,41 \text{ Na}_2\text{O} - 6,33 \text{ CaO} - 1,90 \text{ ZrO}_2 - 3,56 \text{ Nd}_2\text{O}_3$  (%mol.) [1], contenant du néodyme comme unique terre rare en qualité de simulant des autres lanthanides et des actinides mineurs présents dans les déchets, semble présenter toutes les qualités requises de confinement et de comportement à long terme. Cette composition verrière réduite à sept oxydes et correspondant à une version simplifiée de la formulation réelle des colis de verre, permet de mener des études structurales (organisation de la matrice vitreuse et environnement de la terre rare) [2-3].

Dans le cadre de cette recherche, une attention particulière s'est naturellement portée sur les deux ions modificateurs sodium et calcium de ce système puisqu'une étude antérieure portant sur la substitution progressive du sodium par le calcium [4] avait révélé un rôle important du rapport Ca/Na dans la composition verrière, à la fois sur la structure du réseau (modification du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ , de l'environnement de l'aluminium et de la réticulation du réseau vitreux), et sur l'environnement de la terre rare, élément clef dans la problématique du confinement des déchets nucléaires. Ces observations pointent non seulement le rôle non interchangeable de ces deux ions mais suggèrent également des différences de comportement au sein même d'un groupe chimique (ions alcalins et alcalino-terreux). Par ailleurs, le verre réel non simplifié contient un certain nombre de ces autres ions, apportés par les solutions de déchets ou introduits dans le

mélange vitrifiable en vue de corriger les propriétés physiques du verre et qui, pour les besoins de l'étude, furent entièrement substitués par le sodium pour les alcalins et le calcium pour les alcalino-terreux. Certes le sodium et le calcium demeurent les éléments majoritaires parmi ces deux groupes et la complexification de la formulation aurait plutôt tendance à étendre le domaine vitreux. Il demeure néanmoins indispensable de s'assurer que l'on ne favorise pas l'apparition de nouvelles phases cristallines, qui aurait un effet néfaste pour le type d'application visé.

Deux séries de verres ont donc été élaborées dans lesquelles l'alcalin Na et l'alcalino-terreux Ca du verre de référence ont été successivement et totalement remplacés par  $M = \text{Li, K, Rb et Cs}$  (série alcx) et  $M' = \text{Mg, Sr et Ba}$  (série alcterx). Chacun des verres de ces séries a été étudié au moyen de mesures physiques (ATD, densité) et spectroscopiques (absorption optique ; EXAFS de Nd ; RMN de Si, Al et B ; Raman). Des études de comportement en cristallisation sont également menées de façon systématique sur tous les échantillons. Dans ce travail nous ne présenterons que les résultats des spectroscopies optique, Raman et RMN. A cause de l'importante teneur en néodyme de ces verres, l'étude par spectroscopie RMN s'est avérée impossible (fort élargissement du signal dû à l'interaction entre le spin électronique du néodyme, espèce paramagnétique, et le spin nucléaire du noyau sondé). Des verres de même teneur en terres rares ont donc été synthétisés en substituant la majorité du néodyme par une espèce diamagnétique, le lanthane, aboutissant à la composition suivante en terres rares :  $[(3,56-x)\text{La}_2\text{O}_3 + x\text{Nd}_2\text{O}_3]$ , avec  $x=0,15\%$  molaire. Une faible quantité de néodyme est tout de même conservée pour la RMN de sorte à favoriser la relaxation des spins et diminuer les temps d'acquisition particulièrement long pour le silicium.

### Synthèse et techniques utilisées

Les éléments sont introduits sous formes d'oxydes pour  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Le bore est introduit sous forme d'acide orthoborique  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , les alcalins Na et K et les alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) sous forme de carbonates. Enfin, Rb et Cs sont incorporés sous forme de nitrates. Les poudres sont au préalable desséchées pendant une nuit à  $400^\circ\text{C}$  ( $1000^\circ\text{C}$  pour les oxydes de terres rares et  $110^\circ\text{C}$  pour  $\text{CsNO}_3$  et  $\text{RbNO}_3$ ). 50 g de mélange vitrifiable est compacté par pastillage puis placé dans un creuset en platine. Le mélange vitrifiable est affiné à  $1300^\circ\text{C}$  (rampe de  $100^\circ\text{C/h}$ ) pendant 3 heures. La température est portée à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 15 min pour diminuer la viscosité et faciliter la coulée dans l'eau désionisée. La fritte de verre est récupérée, séchée, broyée dans un mortier en agate, puis réintroduite dans le four, dans le même creuset en platine, pour deux heures à  $1300^\circ\text{C}$ . Cette étape intermédiaire a pour but de s'assurer de l'homogénéité du verre puisque pour des raisons techniques, l'affinage de nos verres s'effectue sans guindage. Après 15 min à  $1400^\circ\text{C}$ , le verre est coulé dans un moule en acier permettant d'obtenir des cylindres d'environ 1cm de diamètre et de 1 cm de hauteur. Pour la série alcx, les verres portent le nom de l'alcalin présent (verres Li, Na=A, K, Rb et Cs) et pour la série alcterx, les verres portent le nom de l'alcalino-terreux (Mg, Ca=A, Sr et Ba).

Les spectres optiques ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-visible-UR double faisceau CARY-5E (Varian). Un cryostat CTI-Cryogenics à circulation fermée d'hélium permet de travailler à basse température (10 K) pour obtenir des spectres mieux résolus (peuplement du niveau Stark fondamental). Afin d'effectuer les mesures en mode transmission, des lames minces de verres (0,6 à 1 mm) ont été préparées par découpe des plots puis polissage jusqu'à une finesse de grain de 1  $\mu\text{m}$ .

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre microRaman Jobin-Yvon T64000 équipé d'un détecteur CCD et d'un laser argon Coherent  $70\text{Ar}^+$ . L'excitation est réalisée à 488 nm au lieu du traditionnel 514 nm car il s'est avéré qu'à cette dernière longueur d'onde intervient la fluorescence du néodyme qui vient perturber l'allure des spectres.

Les analyses RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{11}\text{B}$  ont été effectuées sur un Bruker AVANCE 500 (11,75 T) opérant à 130,06 MHz. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de rotation de 12,5 kHz sur des échantillons en poudres.

### Résultats

#### *i, Spectroscopie optique*

Les résultats d'optique mettent en évidence des variations assez importantes dans l'allure des spectres d'absorption. Pour tous nos verres, la bande d'absorption  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  [5-6] peut-être simulée à l'aide d'une seule gaussienne ce qui indique que les ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont localisés dans un seul type de site. Pour ce qui

est de la série à alcalin variable, il apparaît un déplacement de la position de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  (figure 1a) [7] vers les hautes énergies avec l'augmentation de la force de champ de l'ion alcalin (de Cs à Li). Cette tendance, assez linéaire de Cs à Na marque brutalement un saut en passant au verre Li. Lorsque la force de champ des ion alcalins augmente, la liaison Nd-O devient plus ionique. Les électrons 4f du néodyme sont donc moins délocalisés sur l'oxygène et les répulsions inter-électroniques s'intensifient provoquant l'écartement des termes spectroscopiques (effet néphélauxétique). Par comparaison avec des échantillons de verres étalons élaborés pour les besoins d'études antérieures, il apparaît que la position en énergie de cette bande se rapproche plus de valeurs obtenues pour des verres silicates alcalins montrant ainsi que le néodyme se localiserait plutôt dans des zones riches en silicates alcalins. Pour ce qui est de la série alcterx (figure 2a), la même tendance est observée avec également un saut plus marqué pour le verre Mg.

La transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$  (figure 1b) de structure plus complexe montre l'apparition d'épaulements lorsque la force de champ de l'ion alcalin augmente (du lithium au césium). La série alcterx met en évidence un comportement semblable qui toutefois demeure beaucoup moins marqué (figure 2b). Cette transition, fortement sensible au champ cristallin [8-9-10] et appelée pour cela transition hypersensible, permet de juger de l'importance des perturbations dans l'environnement de l'ion  $Nd^{3+}$  (symétrie, distance Nd-O). Il peut raisonnablement être envisagé que le lithium, de part sa force de champ élevée, polarise fortement les oxygènes avoisinant le néodyme et que, de par le modèle de valence de liaison, la longueur de la liaison Nd-O s'en trouve diminuée entraînant une baisse de l'intensité du champ cristallin autour du néodyme. Des résultats semblables ont été obtenus par Dymnikov et al. [11] sur des verres binaires silicates et borates alcalins ou alcalino-terreux dans lesquels était mis en évidence une transformation monotone du profil de la bande associée à la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$  avec la variation de la force de champ du cation modificateur.

Pour compléter cette étude, des verres simplifiés (spectres non présentés ici), issus de la composition du verre de référence A, ont été élaborés en retirant successivement l'aluminium ainsi que l'équivalent molaire en ions modificateurs (puisque les analyses RMN MQMAS  $^{27}Al$  ont montré que, dans nos verres, l'aluminium se trouve en coordinence 4), série BSRNd, et le bore, série SRNd. Le changement de la nature de l'alcalin (Li, Na et K) dans ces deux séries provoque les mêmes modifications spectrales observées précédemment sur les verres complets. Notamment, pour la série SRNd, correspondant à des verres purement silicates, la similarité dans l'évolution suggère que celle-ci résulte bien d'un effet de force de champ des ions modificateurs plutôt que d'une variation de la polymérisation du site du néodyme. Par ailleurs, il apparaît que le retrait de l'aluminium, série BSRNd, ne modifie quasiment pas l'allure des spectres alors que le retrait supplémentaire du bore, série SRNd, entraîne un développement significatif des épaulements. Comme dans nos verres le bore est partiellement en coordinence 4 (entités  $BO_4^-$  compensées par des ions alcalins et alcalino-terreux), le retrait du bore seul fait que les ions compensateurs du bore sont relargués dans la matrice vitreuse, entraînant de ce fait une augmentation de la teneur du verre en ions modificateurs. Le réseau vitreux devient alors plus dépolymérisé permettant au néodyme de mieux ordonner sa sphère de coordination (les oxygènes non pontants ont plus de degrés de liberté que les oxygènes pontants de part leur unique liaison engagée avec le silicium), modifiant le champ cristallin donc l'allure de la bande associée à la transition hypersensible (structure plus résolue).

De toutes ces analyses, il ressort que des ions alcalins et alcalino-terreux sont présents dans l'environnement du néodyme puisque la substitution de l'un ou l'autre modifie les propriétés optiques du néodyme, sensibles au voisinage immédiat.

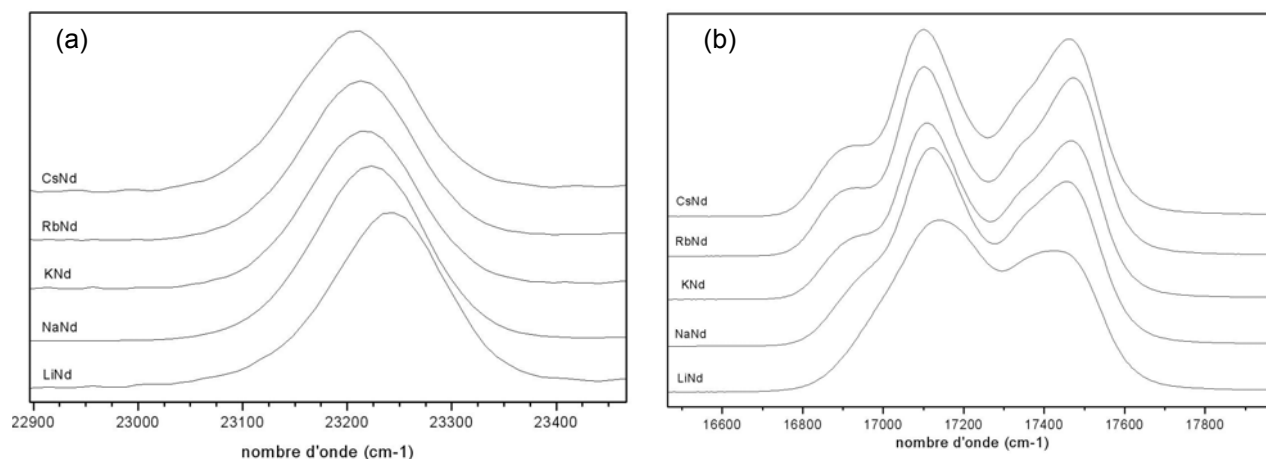


Figure 1 : Spectres optiques normalisés des verres de la série alcX correspondant aux transitions (a)  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  et (b)  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$ .

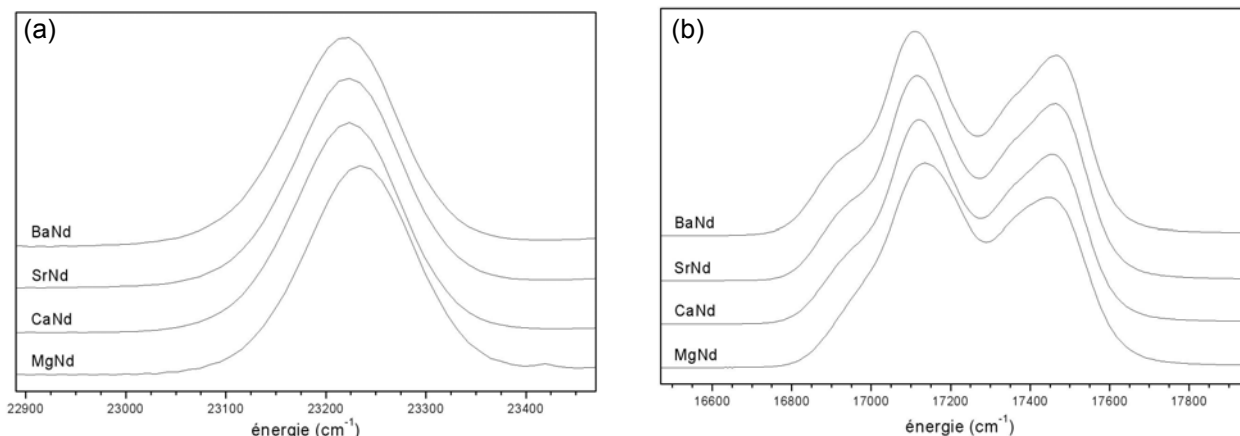


Figure 2 : Spectres optiques normalisés des verres de la série alcterx correspondant aux transitions (a)  $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$  et (b)  $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}, 4G_{7/2}$ .

### II, Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman dans la région des hautes fréquences [800-1250  $\text{cm}^{-1}$ ], correspondant aux vibrations d'élongations des tétraèdres  $\text{TO}_4$  (avec T=Si, Al) [12], montre une nette évolution du degré de polymérisation du verre au sein des séries alcx (figure 3a) et alcterx (figure 3b). Dans les deux cas, le degré de polymérisation du réseau vitreux augmente avec la taille du cation modificateur puisque l'on observe un déplacement vers les hautes énergies. Cet effet, très net sur la série à alcalin variable, semble moins prononcé sur la série à alcalino-terreux variable.

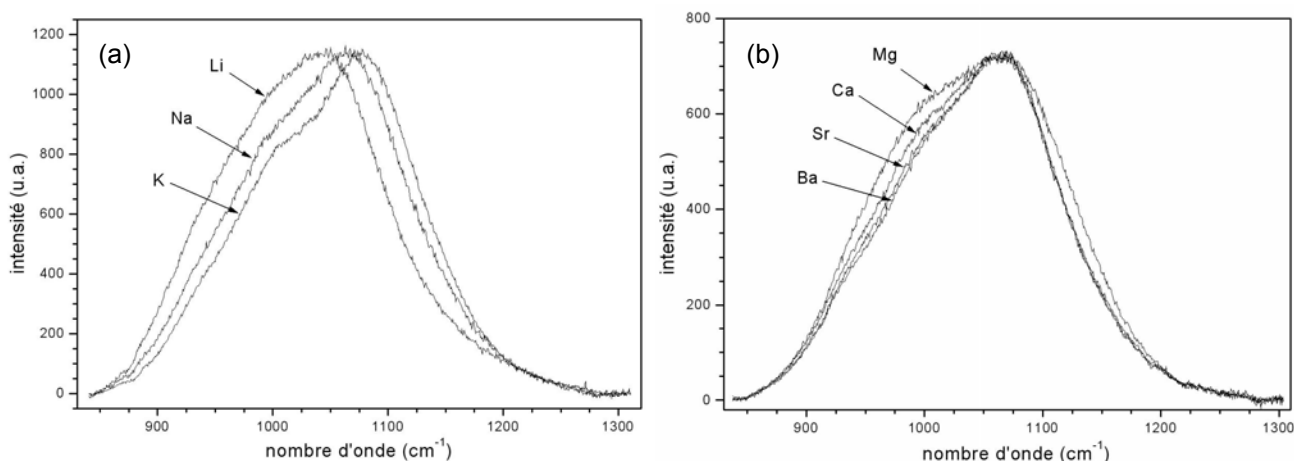


Figure 3 : Spectres Raman des verres de la série alcx (a) et alcterx (b) à la longueur d'onde d'excitation du laser 488nm. Les spectres ont été rectifiés par la correction de Long puis normalisés en intensité.

Les déconvolutions des bandes Raman (non présentées ici) ont été effectuées à partir de quatre gaussiennes correspondant aux unités  $Q^2$  (vers 950  $\text{cm}^{-1}$ ),  $Q^3$ -Nd (vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) [13] où un ion néodyme se trouve dans l'environnement d'un oxygène non pontant (ONP) porté par un silicium,  $Q^3$  (vers 1070  $\text{cm}^{-1}$ ) où un alcalin ou un alcalino-terreux est associé à un ONP et  $Q^4$  (vers 1130  $\text{cm}^{-1}$ ). L'analyse montre une augmentation de la fraction des entités  $Q^2$  lorsque la force de champ de l'ion alcalin augmente. Comme la teneur en ions modificateurs est maintenue constante dans le verre, on peut s'attendre en conséquence à une augmentation des entités  $Q^4$  et à une diminution des entités  $Q^3$  selon l'équilibre suivant existant dans les silicates alcalins et qui est déplacé vers la gauche quand la force de champ de l'alcalin augmente :

$Q^2 + Q^4 \rightleftharpoons Q^3$ . L'aire associée aux unités  $Q^4$  est faiblement corrélée à la teneur en unités  $Q^4$  puisque bien que la silice pure ne contienne presque exclusivement que des unités  $Q^4$ , ces dernières, symétriques, sont peu visibles en Raman. Par contre, une diminution des unités  $Q^3$  est observée. Pour ce qui est des entités  $Q^3$ -Nd, leur concentration augmente avec l'accroissement de la force de champ de l'ion alcalin, traduisant une augmentation locale de la dépolymérisation du réseau (présence accrue d'entités  $Q^3$  et  $Q^2$  au voisinage du néodyme).

### iii, Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  met en évidence une différence de comportement des ions alcalins par rapport aux ions alcalino-terreux. Un net élargissement du signal RMN (figure 4a), attribué à  $\text{Al}(\text{Q}^4)$ , particulièrement marqué pour l'échantillon au lithium, se produit lorsque la force de champ de l'ion alcalin augmente. Un tel élargissement asymétrique du côté des faibles déplacements chimiques traduit l'augmentation de l'interaction de couplage quadripolaire, due à une variation de la structure du champ électrique au niveau du noyau  $^{27}\text{Al}$ . Il a notamment été montré que cette interaction augmente avec la force de champ de l'ion alcalin ( $P_Q(\text{Li}) > P_Q(\text{Na}) > P_Q(\text{K})$ ) [14], un ion plus petit imposant un gradient de champ plus important sur le noyau. Cet effet atteste de la présence d'ions alcalins dans l'environnement de l'aluminium, comme compensateurs de charge des tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$ . A l'inverse, les signaux des échantillons de la série à alcalino-terreux variable (figure 4b) apparaissent strictement superposables. Il a été vérifié sur un verre contenant de l'aluminium et du calcium comme unique modificateur que la compensation de charge de l'aluminium par le calcium entraîne bien un élargissement du signal RMN. Ce résultat tend à démontrer que les ions alcalino-terreux, lorsqu'ils sont en compétition avec un alcalin (au moins avec le sodium dans notre étude), ne participent pas à la compensation de charge des  $\text{AlO}_4^-$ . L'aluminium serait donc dans notre système verrier uniquement compensé par des alcalins. Pourtant, une étude précédente portant sur la substitution progressive du sodium par le calcium au sein du même verre montrait qu'il se produisait un élargissement du signal RMN pour les verres à taux de substitution élevé. L'enrichissement du verre en calcium peut provoquer à partir d'un certain taux l'arrivée du calcium en position de compensateur de charge des  $\text{AlO}_4^-$ . Il faut ajouter qu'une séparation de phase se produisant dans cette série pour les verres riches en calcium peut également être à l'origine de cette évolution des spectres.

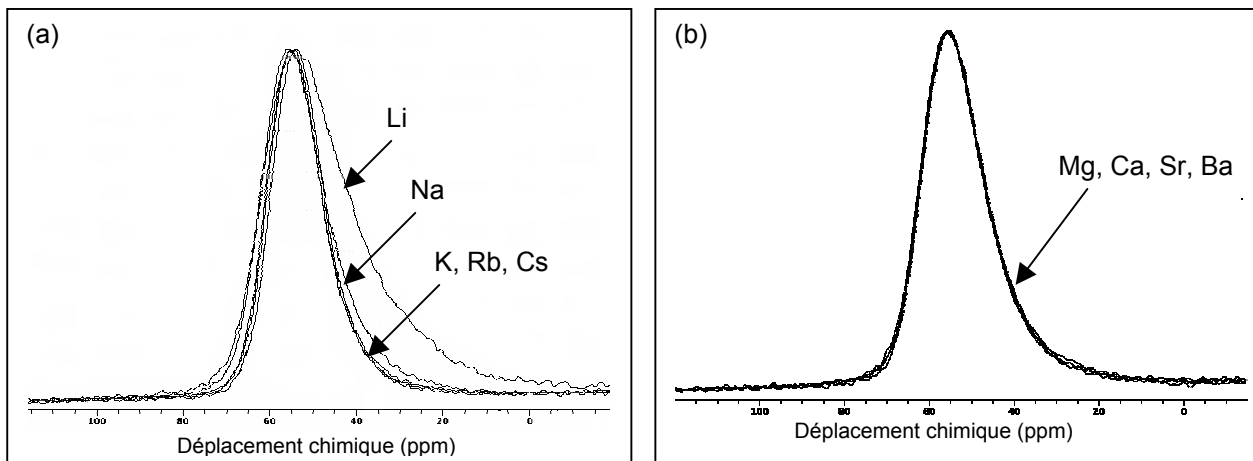


Figure 4 : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  normalisés des verres de la série alcx (a) et alcterx (b).

Pour ce qui est de la spectroscopie RMN MAS  $^{11}\text{B}$ , le signal se présente sous la forme de deux composantes: la contribution des entités  $\text{BO}_3$  et celle des entités  $\text{BO}_4^-$ . Contrairement à l'aluminium, seule une fraction variable du bore se trouve en coordinence quatre. Il est en effet connu que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réagit préférentiellement avec les modificateur de réseau [15]. De façon générale, il apparaît que le signal est plus affecté par le changement de nature des ions alcalins (figure 5a) que par celui des ions alcalino-terreux (figure 5b). Une tendance monotone se dégage du sodium au césium (le lithium se démarque par son comportement intermédiaire entre le sodium et le potassium). Lorsque la force de champ de l'ion alcalin augmente, on observe une diminution du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ , témoignant d'une plus grande affinité des entités  $\text{BO}_4^-$  pour les compensateurs de charge à force de champ élevée (à l'exception du lithium). Ceci contredit l'analyse RMN effectuée par Yamashita et al. [16] qui indiquait une augmentation de la proportion des unités  $\text{BO}_4$  de  $\text{Na}^+$  à  $\text{K}^+$  pour des verres aluminoborosilicatés mais va dans le sens des résultats de Zhong et al.

[17] pour des verres de borates alcalins simples selon lesquelles plus l'alcalin est gros, moins d'unités  $\text{BO}_4$  se forment.

Pour la série à alcalino-terreux variable, le sens d'évolution est inversé. Le pourcentage d'entités  $\text{BO}_4^-$  croît globalement avec la diminution de la force de champ (évolution monotone du magnésium au baryum), même si les verres Ca, Sr et Ba présentent des rapports  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  assez proches. Ainsi, seul le magnésium se différencie significativement dans cette série de verres. Ceci est à mettre en relation avec le faible rayon ionique du magnésium, intermédiaire entre ceux du sodium et du lithium. Il peut donc être envisagé un phénomène de nature stérique pour expliquer ce comportement particulier des ions de faible rayon ionique.

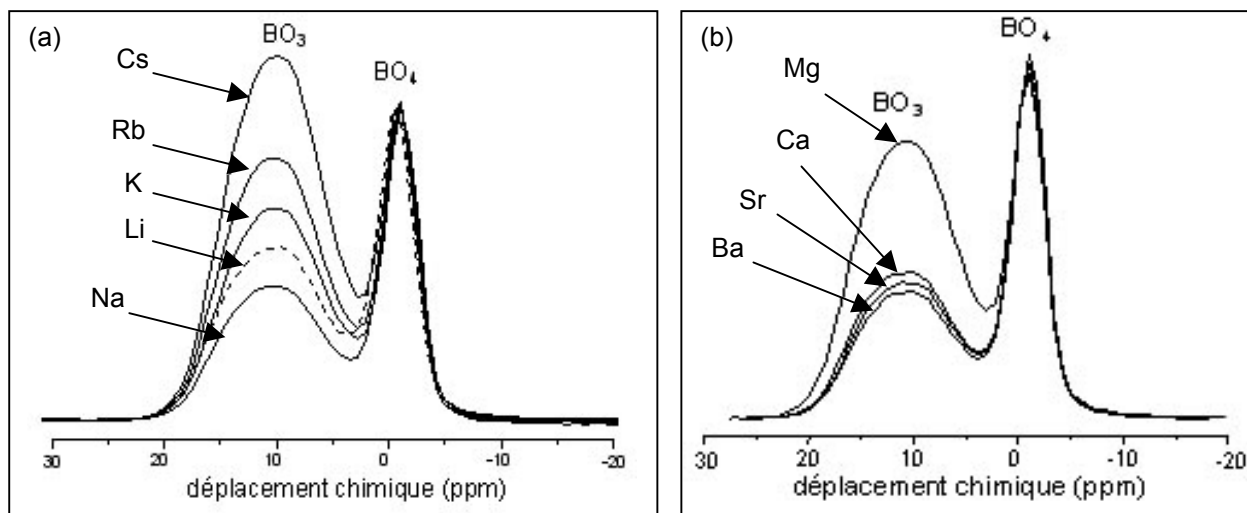


Figure 5 : Spectres RMN MAS  $^{11}\text{B}$ , normalisés sur le pic  $\text{BO}_4$ , des verres de la série alcx (a) et alcterx (b).

## Conclusion

La substitution des ions alcalins et alcalino-terreux a permis d'analyser le comportement du verre en présence d'autres types de modificateurs autres que le sodium et le calcium et donc de mieux comprendre la structure du verre nucléaire réel, tant au niveau de la matrice vitreuse (évolution du rapport  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$ , variation du degré de polymérisation du réseau silicaté) que de l'environnement local de la terre rare (évolution du degré de covalence de la liaison Nd-O). Par ailleurs ces substitutions ont également permis d'examiner les différences de comportement entre les alcalins et les alcalino-terreux vis à vis des espèces nécessitant une compensation de charge ( $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{BO}_4^-$ ). Ainsi, il apparaît que dans notre composition, l'aluminium en coordinence IV est quasiment uniquement compensé par les ions alcalins. Il ne faut cependant pas exclure la possibilité d'une compensation de charge par un alcalino-terreux pour des compositions enrichies en calcium. Des analyses complémentaires telles que l'EXAFS au seuil  $\text{L}_{III}$  du néodyme sont en cours et permettront de préciser la structure de la première sphère de coordination. Une étude de cristallisation complètera également la connaissance de ce verre.

## Références:

- [1] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinées au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - ParisVI, 2004
- [2] I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J. L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, Structural characterisation of rare earth rich glass for nuclear waste immobilisation, 46 (4), 320-329, Phys. Chem. Glasses, 2005
- [3] I. Bardez, D. Caurant, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet, Development and characterization of rare earth-rich glassy matrices envisaged for the immobilization of concentrated nuclear waste solutions, 153, 272-284, Nuclear science and engineering, 2006

- [4] A. Quintas, O. Majerus, D. Caurant, J-L. Dussossoy, P. Vermault, Crystallization of a rare-earth rich aluminoborosilicate glass with varying CaO/Na<sub>2</sub>O ratio, Journal of the American Ceramic Society, soumis
- [5] W. Seeber, D. Ehrt, Probe ions for local structure investigations of glasses, 100, n°9, 1593-1595, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1996.
- [6] F. Auzel, J. Chavignon, D. Meichenin, M. Poulain, Range of crystal field strength in various fluoride glasses, 161, 109-111, Journal of Non-Crystalline Solids, 1993
- [7] V.V. Ravi Kanth Kumar, Anil K. Bhatnagar, Effect of modifier ions on the covalency of Nd<sup>3+</sup> ions in cadmium borate glasses, 11, 41-51, Optical Materials, 1998
- [8] K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fritzer, S. Arafa, Hypersensitivity and nephelauxetic effect of Nd(III) in sodium borate glasses, 176, 237-246, Journal of Non-Crystalline Solids, 1994
- [9] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H.P. Fritzer, S. Arafa, Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, 231, 189-199, Journal of Non-Crystalline Solids, 1998
- [10] K. Gatterer, Hypersensitivity of neodymium ions in sodium borate, sodium silicate, and sodium borosilicate glasses, 384-391, Proc. Second Int. Conf. on Borates Glasses, Crystals and Melts
- [11] A.A. Dymnikov, A.K. Prezhevskii, Classification of Stark structure in spectra of Nd-doped glasses, 215, 83-95, Journal of Non-Crystalline Solids, 1997
- [12] D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A-M. Flank, Structure of  $\beta$ -irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies, 323, 207-213, Journal of Non-Crystalline Solids, 2003
- [13] T. Schaller, J. F. Stebbins, M. C. Wilding, Cation clustering and formation of free oxide ions in sodium and potassium lanthanum silicate glasses: nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopic findings, 243, 146-157, Journal of Non-Crystalline Solids, 1999
- [14] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Petite, 16, 7625-7635, J. Phys.: Condens. Matter, 2004
- [15] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, Nuclear magnetic resonance studies of alkaline earth phosphosilicate and aluminoborosilicate glasses, 270, 48-59, Journal of Non-Crystalline Solids, 2000
- [16] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or M'<sub>2</sub>O)-0.673SiO<sub>2</sub>-(0.188-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Mg, Ca, Sr and Ba, M'=Na and K) glasses, 331, 128-136, Journal of Non-Crystalline Solids, 2003
- [17] J. Zhong, P.J. Bray, Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR, 111, 67-76, Journal of Non-Crystalline Solids, 1989